

ABSTRACTS

(11)Publication number : 55-71697

(43)Date of publication of application : May 29, 1980

(51)Int.Cl. B30B 29/20

C04B 31/16
35/10

C30B 1/02

(21)Application number : 54-149022 (71)Applicant : GIULINI CHEMIE

(22)Date of filing : November 19, (72)Inventor : EGON HIERUTORON et al.
1979

(54) TITLE :
HEXAGONAL BOARDDLIKE ALPHA-ALUMINUM OXIDE SINGLE CRYSTAL, ITS
MANUFACTURE, SURFACE TREATMENT EMPLOYING IT, AND MANUFACTURE
OF CERAMIC OXIDE

(57) ABSTRACT :
A method for producing hexagonal, laminar, alpha aluminum oxide monocrystals having a grain size of about 16 to about 250 microns, and a diameter to thickness ratio of about 3:1 to about 7:1. Aluminum hydroxide of particle size greater than 60 microns is calcined in the presence of a fluorine-containing mineralizer at a temperature of greater than 1200 °C but no more than 1450 °C, and the desired grain size is separated from the calcinate.

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—71697

⑤ Int. Cl.³

C 30 B 29/20

C 04 B 31/16

35/10

C 30 B 1/02

識別記号

庁内整理番号

6703—4G

6375—4G

7417—4G

6703—4G

⑬ 公開 昭和55年(1980)5月29日

発明の数 4

審査請求 有

(全 5 頁)

⑭ 六方晶系の板状アルファ—酸化アルミニウム
単結晶、その製法並びに該単結晶を用いる表
面処理法及び酸化物セラミックスの製法

⑮ 特 願 昭54—149022

⑯ 出 願 昭54(1979)11月19日

優先権主張 ⑰ 1978年11月18日 ⑱ 西ドイツ
(DE) ⑲ P 2850064.3

⑳ 発 明 者 エゴン・ヒエルトロン

ドイツ連邦共和国リムブルガー

ホーフ・プファルツ・ヴァイン

ハイマー・シュトラッセ34

㉑ 発 明 者 ハインツ・ヘリングハウゼン

㉒ 出 願 人

ドイツ連邦共和国ルートヴィヒ

スハーフエン・ライン・メック

レンブルガー・シュトラッセ10

ギウリーニ・ヒエミー・ゲゼル

シヤフト・ミット・ベシユレン

クテル・ハフツング

ドイツ連邦共和国ルートヴィヒ

ヒスハーフエン・アム・ライン

15

㉓ 代 理 人

弁護士 ローランド・ゾンデル

ホフ

外1名

最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

六方晶系の板状アルファ—酸化アルミニウム
単結晶、その製法並びに該単結晶を用いる表
面処理法及び酸化物セラミックスの製法

2 特許請求の範囲

1. 粒度を六角形の直径によつて規定した場合
、粒度16~250 μ mを有しかつ上記直径対結
晶厚さの比が3:1~7:1である、六方晶
系の板状アルファ—酸化アルミニウム単結晶

2. 粒度を六角形の直径によつて規定した場合
、粒度16~250 μ mを有しかつ上記直径対結
晶厚さの比が3:1~7:1である、六方晶
系の板状アルファ—酸化アルミニウム単結晶
を、弗素化合物の含有率0.001~0.5重量%
を有する鉱化作用剤の存在で1200℃より高
い温度で水酸化アルミニウムを煅焼すること
により製造する方法において、平均粒度>80
 μ mを有する水酸化アルミニウムを最高1450
℃の温度で煅焼し、引続き所望の粒度フラク

ションを煅焼物から分離することを特徴とす
る、六方晶系の板状アルファ—酸化アルミニ
ウム単結晶の製法

3. 煅焼を完成生成物に対して接種材料5~50
重量%、特に20~30重量%の存在で実施
する特許請求の範囲第2項記載の方法

4. 煅焼を還元性炉雰囲気内で実施する特許請
求の範囲第2又は3項記載の方法

5. 還元性炉雰囲気を適当な焼燃/一次及び二
次空気比の調整によつて作り出す特許請求の
範囲第4項記載の方法

6. 還元性炉雰囲気を完成生成物に対して硫酸
アルミニウム1~10重量%を加えることに
よつて煅焼炉内に作り出す特許請求の範囲第
4項記載の方法

7. 硫酸アルミニウム3~5重量%をフィード
に混合する特許請求の範囲第6項記載の方法

8. 煅焼をアルミニウム金属採取からの金属屑
の存在で実施する特許請求の範囲第4項記載
の方法

9. 完成生成物に対して金属屑0.3～5重量%を装入する特許請求の範囲第8項記載の方法
10. 粒度を六角形の直径によつて規定した場合、粒度16～250 μm を有しかつ上記直径対結晶厚さの比が3:1～7:1である、六方晶系の板状アルファ酸化アルミニウム単結晶をラッピング剤、つや出し剤、研磨剤及び噴射剤として使用することを特徴とする、表面処理法
11. 粒度を六角形の直径によつて規定した場合、粒度16～250 μm を有しかつ上記直径対結晶厚さの比が3:1～7:1である、六方晶系の板状アルファ酸化アルミニウム単結晶を使用することを特徴とする、酸化物セラミックスの製法

3 発明の詳細な説明

本発明は、巨大結晶の板状酸化アルミニウム（下記にはアルミナ又は鋼玉と記載する）並びに該酸化アルミニウムを水酸化アルミニウム（水酸土石）から製造する方法に関する。

(3)

アルミナは特に高価な耐火製品及びその他のセラミック製品のための原料として適当である。

原料としての前記アルミナのために必要な酸化アルミニウムは、バイヤー法によりロータリキルン又は流動床炉内温度1200℃以上で水酸化アルミニウムを煅焼することにより得られる。

このようにして製造された粉末状酸化アルミニウムは、多数の単結晶から組成された凝塊から成り、この場合の凝塊の粒度は10～300 μm である。この凝塊を粉砕すると、平均粒度がその都度使用される煅焼法に基いて最大25 μm ある。

ドイツ連邦共和国特許出願公開第2623482号明細書記載の煅焼法によれば、水酸化アルミニウムの煅焼を少なくとも弗素塩及びバナジウム塩の存在で実施することにより、平均粒度16 μm まで、最大約25 μm までを有する一次の結晶を製造することができる。この場合、バナジウム塩は、多くのアルミナ工場において濃縮したアルミン酸ナトリウムから析出する異種塩を意味

(5)

巨大結晶の酸化アルミニウムは公知でありかつ今日ではエレクトロコランダム又は焼結アルミナ（板状アルミナ）のいずれかから入手される。ラッピング剤、研磨剤及びつや出し剤は、まず煅焼したアルミナ又はボーキサイトを電気抵抗炉中でエレクトロコランダムに溶融し、硬化後破砕、粉砕及びふるい分け、場合によりまた空気分級及び洗い分けによつて所望の粒度フラクションにすることにより製造される。この方法における問題点及び難点は、粉砕物の硬さ並びに所望の粒度フラクション及び粒形へ調整することにある。

板状アルミナは、高純度の酸化アルミニウムでありかつ有利に温度1800～1950℃で煅焼したアルミナを焼結することにより製造される。粉砕、特に焼結したペレットの粉砕により、直径約16～250 μm を有する単結晶の混合物を製造し、該混合物を次いで所望の粒度範囲に分別する。良好な熱伝導性、温度衝撃安定性及び顕著な機械的強度を有しているために、板状ア

(4)

し、該塩は極めて多量のカルボン酸ナトリウムの他に変動量のバナジン、磷、弗素及び砒素化合物を含有する。しかしながら、既に公知でありかつ新たに開示されたように、一次結晶の平均粒度は煅焼の際に鉍化剤の添加量を高めたとしてももはや高められない。また、温度を高めるかもしくはその他の又は付加的な鉍化作用剤を使用したとしても、平均的一次結晶の大きさ並びに結晶の形態には全く又はほとんど影響を及ぼさない。

結晶面が自然成長することによつて、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第2623482号明細書記載の煅焼において形成された巨大結晶アルミナは、溶融鋼玉又は焼結アルミナから機械的力の作用によつて得られたアルミナ結晶とは、なかならず個々の粒子が単一の結晶構造を有することによつて異つてゐる。単一結晶構造から生じる利点は、研磨剤として使用する際にもまた高価なセラミックのために使用する際にも生じる。

(6)

ところで、本発明の課題は、水酸化アルミニウムから巨大結晶状酸化アルミニウム、特に一次粒子粒度 $>16\mu\text{m}$ 、特に $>25\mu\text{m}$ 及び $\leq 250\mu\text{m}$ を有する酸化アルミニウムを直接的に入手する煅焼法を見い出すことであつた。また、冒頭に述べた難点を排除しかつ製法を簡単にしかつ廉価にすることを目的とし、更に一次粒子をその結晶形に関して均一化することであつた。

驚異的にも、平均粒度 $>60\mu\text{m}$ を有する水酸化ナトリウムを少なくとも1種の鉱化作用剤及び接種材料としての酸化アルミニウムの存在で $1200\sim 1450^\circ\text{C}$ の温度で煅焼し、引続き自体公知方法で粉砕ふるい分け及び空気分級又は洗い分けによつて単結晶の所望の粒子フラクションを煅焼物から分離することにより、直接的煅焼によつて一次粒子粒度 $>16\mu\text{m}$ 、特に $>25\mu\text{m}$ 及び $\leq 250\mu\text{m}$ を有する巨大結晶の酸化アルミニウムが得られることが判明した。出発材料の平均粒度は、有利には $70\sim 100\mu\text{m}$ であるが、しかしながらこの範囲外であつてもよく、例

(7)

ミナが形成されるが故に一層驚異的である。

煅焼温度は、この新規方法では 1200°C より高い温度、最大 1450°C である。従つて専らもしくは殆んど六方晶の単結晶を有する酸化アルミニウムのアルファ変態のみが形成される。換言すれば、単結晶の極く僅少分のみが凝塊の形で存在するにすぎない。この凝塊を例えば振動ミルで粉砕した後、全ての煅焼物は単一の結晶構造を有する単結晶の形で存在し、該結晶はふるい分け及び／又は空気分級及び／又は洗い分けによつて所望の粒度を有する単一フラクションに分離することができ、この場合の粒度範囲はその都度の使用分野との関係において決定される。

本発明方法のもう1つの特徴は、煅焼を主として六方晶系の板状酸化アルミニウムとして存在する繰返し物の存在で実施する点にあり、この場合繰返し物は接種材料として働きかつ結晶成長、特にc軸方向への成長を促進する。完成生成物に対して $5\sim 50$ 重量%、特に $20\sim 30$

例えば $120\mu\text{m}$ であつてもよい。

本発明方法を実施する際に形成される単結晶は、直径 $16\sim 250\mu\text{m}$ 、特に $26\sim 250\mu\text{m}$ を有する六方晶の板状である。その直径対厚さの比は、単結晶において $3:1\sim 7:1$ 、有利には $3:1\sim 6:1$ である。この直径とは、2つの向い合つた六角形の角で最長であると考えられる結合線を意味し、該結合線は規則的六角形の場合、その他の2つの結合線に等しい。直径対厚さの比は、上記に定義した直径対六角形プリズムの高さの比に等しい、即ち2つの六角形の結晶面の間隔を表わす。

出発水酸化物の本発明による平均粒度が煅焼工程において結晶成長に、特に所定の条件下で極めて高い程度で影響し得るということは、公知技術水準からは発明の行為なくしては想到し得ることではなく、驚異的であるとみなすべきである。更に、粗結晶性の水酸化アルミニウム（水礬土石）が従来既に公知であり、しかもこれを煅焼すれば、当然の如く常に微結晶性アル

(8)

ムの接種物量が適当であることが立証された。

接種物（繰返し物又は別に製造した Al_2O_3 単結晶）を使用することは、本発明方法を実施する際の必須要件ではない。しかしながら、経済的見地に基いて、実施では特に連続的方法で煅焼する際に接種物の存在で作業するのが有利である。例えばロータリキルン内で連続的に実施する場合には、接種結晶をフィードと一緒に煅焼装置内に導入し、混合を炉内で行なうのが有利である。フィードを繰返し物で増量することは、もちろん炉の前方で行なうこともできる、このことは、例えば炉の定位置運転においても同様である。

ところで、本発明方法の特に有利な実施態様は、煅焼工程を還元性炉雰囲気内で実施することにある。それによれば、予期され得ない程に結晶成長が促進される。燃料／一次及び二次空気の比を、廃ガス内になお極く僅少量、例えば $0.2\sim 0.5$ 容量%の一酸化炭素が存在するように調整すれば、十分な成長促進が達成される。

廃ガス中の一酸化炭素含量がより高くなることは、省エネルギー並びに環境保全手段の見地から避けるべきである。数回の前実験から、適当な炉雰囲気を決めしかつ通常の操作パラメータに適合させることができる。

もう1つの操作変更形によれば、還元性炉雰囲気はまた還元作用ガス、例えばCO、HF又はSO₂を導入することにより炉内に形成するか或はその場で発生させることにより炉内に形成することができる。SO₂とAl₂O₃を形成しながら分解する。例えばAl₂O₃一含有率17%を有する硫酸アルミニウムは、フィードに完成生成物に対して1~10重量%、特に3~5重量%の量で加えると、結晶成長を促進することができる。硫酸アルミニウムは、湿ったフィードに配量装置を介して容易に配合することができる。

更に立証されたことによれば、硫酸アルミニウムの代りに別の固形物、例えば炭素又は金属アルミニウムを使用してもよく、金属アルミニウムはアルミニウム金属採取の際に廃物として

(11)

振動粉碎を行なうのが有利である。

一次結晶分解は、粉碎体対充填物の比を適当に調整することにより壁けることができる。例えばこの比が1:2~1:8、有利には1:4~1:5であれば、専ら粒度16~250μmを有する凝塊不含の板状一次結晶から成るアルミナが得られる。この粉碎物から、夫々空気分級又は洗い分けを伴うふるい分けによつてDIN一規格ないしはFEPA一推薦による所望の粒子フラクションを得ることができる。粉碎体対充填物の比を誤つて調整すると、六方晶系の単結晶は不都合に崩壊する場合がある。

次に、実施例につき本発明を詳細に説明する。
実施例

平均粒子直径80μm、<32μmの粒子配分5%及び>150μmの粒子配分7%を有するフィルタ湿潤した水酸化アルミニウムを、NaAlF₆ 0.2重量%、硫酸アルミニウム3重量%並びに巨大結晶状アルミナ(完成生成物)20重量%を配合して、ロータリキルン内で温度約1350℃

(12)

生じる金属屑、即ちAlF₃、Na₃AlF₆及びL:Fから成る混合物10%まで並びに金属アルミニウム40%(残りAl₂O₃)を含有するものの形で使用するのが有利である。乾燥フィードに対して粉碎した金属屑0.3~5重量%を加えると、明らかな成長促進が確認される。

鉍化作用剤としては、水酸化アルミニウム煅焼の際に通常使用される全てのハロゲン化物、例えばAlF₃、Na₃AlF₆、CaF₂、HF又は前記金属屑を使用することができる。

煅焼物の粉碎は、自体公知方法でボールミル又はチエープミルで空気分級を伴うか又はそれを伴わないで行なう。この場合、粉碎物は空気分級搬送又は機械的搬送によつて、場合により同時に空気分級を行ないながら搬送しかつ所望の粒度範囲にする。その他の装置、例えば振動ミル及び横流ミルを同様に煅焼の際に得られる凝塊を粉碎すために使用してもよい。鉄不含のアルミナが所望であれば、アルミナ鉍石でライニングした粉碎管及びアルミナから成る粉碎球で

(13)

で加熱する。この際に、炉内雰囲気は、廃ガス中になお00.4容量%が存在するように調整する。結晶成長における平衡状態は、既に5時間後に生じる。冷却及び生成物を振動ミル内で粉碎した後、巨大結晶状の板状アルミナで下記粒子配分が測定される：

200 μm	一ふるい上の残留物	1.5%
150 "	"	2.2%
120 "	"	4.0%
100 "	"	6.5%
90 "	"	3.0%
60 "	"	23.3%
50 "	"	5.0%
40 "	"	11.0%
32 "	"	23.0%
32 "	での通過物	20.5%

新規方法に基いて製造された巨大結晶状アルミナは、アルファ-Al₂O₃少なくとも99%から成る。本発明のアルミナは、従来研磨剤工業及び酸化セラミックスで使用された、種々の粒度の

(14)

エレクトロコランダム又は板状アルミナから製造されたアルミナに比較して、特に専ら板状の、自然成長しかつ良好に形成された結晶から成っている点で優れている。結晶成長時に形成される鋭角なエッジが、これらを特に機械的表面処理によつて適当にする。本発明の単結晶は、改善された研削特性だけでなくまた高められた焼結活性度を示す、従つて優れた品質を有する材料を酸化物セラミック工業に供給することができる。

従つて、本発明の目的は、直径16~250 μ m、特に26~250 μ m及び直径対厚さの比3:1~7:1を有する六方晶系の板状酸化アルミニウム単結晶である。粉碎及び空気分級及び/又はふるい分けによつて、100~1200のFEPA-推薦による研磨粒度並びに例えば325メッシュ粒度を有する板状アルミナ微粒度を得ることができる。六方晶性の板状単結晶は、ラッピング剤、つや出し剤、研磨剤及び噴射剤として並びに酸化物セラミックを製造するために適当で

ある。

代理人 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ



(49)

(49)

第1頁の続き

- ⑫発明者 アロイス・クラーマー
ドイツ連邦共和国ハナロツホ・
ブフアルツ・フユラーガツセ12
- ⑫発明者 ホルスト・ポーランド
ドイツ連邦共和国リムブルガー
ホーフ・ブフアルツ・シユヴェ
ツインガー・シユトラーセ39
- ⑫発明者 アブラハム・メツツアー
イスラエル国ハイファ (番地なし)